

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 931485 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **931485**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C22C 19/03
B01J 19/02**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.04.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.04.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.10.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

02.04.1992 DE 4210997

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Krupp VDM GmbH, Plettenberger Strasse 2, 58791 Werdohl, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Köhler, Michael, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Heubner, Ulrich, Germany, SAKSA, (DE)

3 •Büth, Jürgen, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Austeniittinen nikkeli-molybdeenin seos

Austenitisk nickel-molybden legering

Austeniittinen nikkeli-molybdeeni seos

Keksintö kohdistuu austeniittiseen nikkeli-molybdeeni seokseen, jolla on erinomainen rakennestabiliteetti lämpötila välillä 650 - 950 °C, ja sen käyttämiseen rakenneseoksiin, joilla täytyy olla hyvä korroosion kestävyys erityisesti suolahappojen suhteen laajoilla pitoisuus- ja lämpötila-alueilla, rikkihapoissa ja muissa pelkistäväissä aineissa.

Metallinen molybdeeni on myös korkeissa lämpötiloissa epätavallisen kestävä niin kutsuttujen pelkistävien aineiden kuten suolahappojen, rikkihapojen ja fosforihappojen aiheuttaman korroosion suhteen. Vaikka ei ole tiedeellisesti oikein, on nimitys pelkistävä vakiintunut käyttöön sellaisille syövyttävälle aineille, joissa vetyioni on ainoa hapetin. Tämä johti nikkeli-molybdyleeni seosten kehittämiseen, joilla suhteellisen korkean molybdeenipitoisuuden perusteella on hyvä kestävyys pelkistävässä liuoksissa (W. Z. Friend, Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys, John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto, 1980, s. 248 - 291). Niiden hyvä kestävyys pelkistävässä hapoissa perustuu tällöin aktiivisessa tilassa alhaiseen syöpymisnopeuteen, joka vaikuttaa seoksen molybdeeni-ainesosan kautta. Siten saattoivat jo Uhlig ym osoittaa (J. Electrochem. Soc. Vol. 110, (1963) 650) anodisen polaroinnin avulla 0,01 N rikkihapossa 25 °C:ssa, että nikkeli-molybdeeni seoksissa, joissa molybdeenipitoisuus on ≥ 15 %, syöpymispotentiaali vähenee voimakkaasti. Vielä selvemmäksi osoittautuu molybdeenin myönteinen vaikutus nikkeli-molybdeeni seoksissa suolahapossa testattaessa. Flint (Metallurgica, Vol. 62 (373), 195 Marraskuu 1960) selosti galvanostaattisten anodisten polarointikäyrien piirtämistä ilmastamattomassa 5 % suolahapossa (30 °C) ja osoitti, että 20 % molybdeenin lisäykseen saakka oli todettavissa suhteellisesti voimakkein parantumi-

nen, mutta myös 30 % saakka olevat molybdeenipitoisuudet siirsivät syöpymispotentiaalia edelleen parempaan suuntaan.

Taulukon 1 mukaiset tunnetut nikkeli-molybdeeni seokset NiMo30 ja NiMo28 olivat tuloksena pyrkimyksistä kehittää työaineita, joilla on erittäin hyvä kestävyys pelkistävässä olosuhteissa. Tavalliset nämä seokset toimitettiin liuoskuumennetussa ja äkkijäähdytetyssä tilassa syöpymiskestävyyden maksimin varmistamiseksi. Mutta osoitettiin, että hitsatussa tilassa varsinkin seos NiMo30 oli altis kiteiden sisäiselle syöpymiselle lämmön vaikutusalueella. Seoksen optimointi ainesosien hiili ja pii suhteen johtivat 70-luvulla hitsattavuuden parantumiseen (F. G. Hodge mm, Materials Performance, Vol. 15 (1976) 40 -45). Samanaikaisesti rajoitettiin rautapitoisuus mahdollisimman alhaiseen pitoisuuteen, jotta pienennettäisiin karbidin erkautumisnopeutta (Svistunova, "Molybdenum in Nickel-Base Corrosion-Resistant Alloys", Soviet-American Symposium, Moskau, 17 - 18. Januar 1973). Suurehkojen komponenttien valmistuksen työstämisongelmia kemiallisten kojeiden rakentamisessa ei kuitenkaan voitu poistaa, koska työaine on taipuvainen kuumasäröjen muodostumiseen.

Keksintö perustuu tehtävään luoda syöpymistä kestävä ja hitsattava nikkeli-molybdeeni seos, joka ei suoritettavissa lämpökäsittelyissä ja hitsattaessa ole taipuvainen menettämään liiallisesti muokattavuuttaan tai vielä läpää muodostamaan kuumasäröilyä.

Tämä tehtävä ratkaistaan austeniittisella nikkeli-molybdeeni seoksella, joka muodostuu (massapitoisuus-%) seuraavasti:

molybdeeni:	26,0 - 30,0 %
rauta:	1,0 - 7,0 %
kromi:	0,4 - 1,5 %
mangaani:	- 1,5 %
pii:	- 0,05 %

	koboltti:	- 2,5 %
	fosfori:	- 0,04 %
	rikki:	- 0,01 %
	alumiini:	0,1 - 0,5 %
5	magnesium:	- 0,1 %
	kupari:	- 1,0 %
	hiili:	- 0,01 %
	typpi:	- 0,01 %

10 Loppu on nikkeliä ja tavallisia sulatusta edellyttäviä epäpuhtauksia, jolloin välitilat täyttävien liuotettujen ainesosien (hiili + typpi) pitoisuuksien summa rajoittuu enintään 0,015 %:iin ja ainesosien alumiini + magnesium summa on säädetty 0,15 - 0,40 % rajoissa.

15 Jos verrataan keksinnön mukaista seosta taulukossa 1 NiMo30 ja NiMo28 -seosten muodossa esitettyyn tekniikan tasoon, niin tulee selväksi, että keksinnön mukainen seos erottuu pitoisuudellaan, jossa on 0,1 - 0,5 % alumiinia ja 0,1 % saakka magnesiumia, jotka yhdessä täytyy olla säädetty 0,15 - 0,40 % summaan. On osoittautunut, että täten

20 on mahdollista puolittaa hiilipitoisuus verrattuna aikaisemmin tunnettuun tekniikan tasoon, nimittäin tähän saakka enintään 0,02-%:ista keksinnön mukaisesti enintään 0,01 %:iin. Täten voi jäädä pois aikaisemman käytännön mu-

25 kaan tarvittava rautapitoisuuden rajoittaminen enintään 2,0 %:iin, mikä on tällä hetkellä tavallisessa seoksessa NiMo28 käytäntönä. Tämä ilmenee siitä, että taipumus karbidin erkautumiseen jo yksin vähäisen hiilipitoisuuden takia on niin vähäinen, että erkautumisen kiihtyminen sama-

30 manaikaisesti olevan raudan takia aikaisemman käytännön mukaan tulee merkityksettömäksi. 7,0 % yläraja rautapitoisuudelle oli asetettu seokseen NiMo30 muutoin liian voimakkaasti laskevan syöpymiskestävyyden takia. Raja asetetaan myös keksinnön mukaiselle seokselle. Lisäksi keksinnön mukaiselle seokselle asetetaan rautapitoisuuden vähin-

tään 1,0 % alaraja. Siten on saavutettavissa niin pitkälle menevä hidastus muutoin termisessä rasituksessa kemiallisten kojeiden rakentamisessa, esimerkiksi hitsattaessa esiintyvälle muokattavuuden menetykselle, että tämän työ-

5 aineen yhteydessä pelätty säröjen muodostuminen käytännössä voidaan välttää.

Tätä selostetaan keksinnön mukaisen seoksen yhteydessä jäljempänä koetulosten avulla. Keksinnön mukaisen seoksen A, B ja C, kolme sovellutusesimerkkiä valssattiin

10 12 mm levyiksi, liuotuskuumennettiin ja sen jälkeen äkki-jäähdytettiin vedessä. Sitten niiden terminen stabiliteetti otettiin selville vanhentamislämpökäsittelyllä 0,1 - 8 tunnin ajan välillä 650 - 950 °C olevalla lämpötila-alueella testaamalla lovi-iskutyö ISO-V-kokeilla ja verrattiin

15 tekniikan tasoa vastaavan NiMo28 termiseen stabiliteettiin. Tällä tekniikan tasoa vastaavalla NiMo28-seoksella oli vain 0,11 % alle 1 % rautapitoisuus, samalla kun keksinnön mukaisen seoksen kolmella sovellutusesimerkillä on taulukon 2 mukaan 1,13 %, 1,75 % ja 5,86 % rautapitoisuudet.

20

Tulokset on esitetty taulukossa 2. Jos taulukosta katsotaan esimerkiksi 700 °C:ssa tapahtuvan vanhentamislämpökäsittelyn vaikutus, niin havaitaan, että tekniikan tasoa vastaavalla seoksella NiMo28 on 0,1 tunnin jälkeen

25 225 joulen lovi-iskutyö, joka lisääntyvän vanhentamislämpökäsittelyajan myötä laskee 38 jouleen kahdeksan tunnin jälkeen. Sitä vastoin keksinnön mukainen seos A on 0,1 tunnin jälkeen 700 °C:ssa yli 300 joulella selvästi korkeammalla, se on jopa yhden tunnin kestävä vanhentamislämpökäsittelyajan jälkeen 179 joulella vielä kaukana tekniikan tasoa vastaavan seoksen NiMo28 yläpuolella ja putoaa

30 vasta kahdeksan tunnin jälkeen jonkin verran alhaisempaan arvoon kuin mitä tällä on. Tekniikan tasoon verrattuna samalla tavoin hidastettu muokattavuuden vähentyminen pä-

tee keksinnön mukaiselle seokselle B ja erityisesti seokselle C, jolla on 5,86 % Fe-pitoisuus.

Vielä tulee keksinnön mukaisen seoksen etu selväksi, kun tarkastellaan esimerkiksi 800 °C:ssa vanhentamis-
5 lämpökäsittelyn vaikutusta. Tässä tekniikan tasoa vastaavan seoksen NiMo28 lovi-iskutyö on jo 0,1 tunnin jälkeen vain 35 joulessa, samalla kun keksinnön mukaisten seosten A ja B arvo on vielä yli 200 joulea. Kun vanhentamislämpökäsittelyaika etenee, tekniikan tasoa vastaavan seoksen
10 NiMo28 lovi-iskutyö putoaa vain 13 jouleen kahdeksan tunnin jälkeen, samalla kun keksinnön mukaisen seoksen sovellutusesimerkkien A, B ja C arvot yhä vielä ovat noin 150 joulessa.

Täydennyksenä havaittiin yhden tunnin vanhentamis-
15 lämpökäsittelyn jälkeen 700 °C:ssa vetokokeessa mekaaniset tunnusluvut, jotka on esitetty taulukossa 3. Siitä huomataan, että keksinnön mukaisen seoksen sovellutusesimerkillä B myös tällaisen termisen rasituksen jälkeen vielä on 24 % murtovenymä A_5 ja 26 % murtokurouma Z. Seoksella C on
20 yhtä hyviä tuloksia.

Keksinnön mukaisen seoksen C syöpymiskestävyyttä testattiin verrattuna tekniikan tasoa vastaavaan seokseen NiMo28. Testiaineena toimivat suolahappoliuokset, jollaiset tavallisesti tulevat käyttöön nikkeli-molybdeeni-seok-
25 silla, niiden käyttökelpoisuuden testaamiseksi todellisessa käytössä. Keksinnön mukaiselle seokselle valittiin tällöin sovellutusesimerkki C, jolla oli korkea 5,86 % rautapitoisuus. Tulokset on esitetty taulukossa 4. Huomataan, että kiteiden välisen syöpymisen (IK) testauksessa Stahl-
30 Eisen-Prüfblatt (SEP) 1877, menetelmä III, keksinnön mukaisessa seoksessa ei ole havaittavissa lainkaan kiteiden välistä syöpymistä (IK). DuPont-spesifikaation SW 800 M mukaisen testaamisen tapauksessa keksinnön mukaisen seoksen syöpymisvahinko on vähäisempi kuin syöpymisvahinko,
35 joka saadaan savuttaa maksimaalisesti seoksella NiMo28.

Myös testattaessa hitsattuja pultteja samoin nikkeli-molybdeeniseoksille usein vaaditun Lummus-spesifikaation mukaan keksinnön mukainen seos on jopa sovellutusesimerkin C 5,86 % korkealla rautapitoisuudella hyvin tavallisesti odotetuissa puitteissa. Vähäisen muokattavuusmenetyksen yhteydessä termisessä rasituksessa keksinnön mukaiselle seokselle voidaan löytää käyttöä siten hitsatuissa rakenteosissa ilman lämpöjälkikäsittelyä.

Sen mukaisesti keksinnön mukaisella seoksella saavutettavat edut termisen stabiliteetin suhteen eivät tuota mitään haittoja syöpymiskestävyyden suhteen. Keksinnön mukaisen seoksen syöpymiskestävyys on tässä tavallisesti käytettävien testiaineiden käyttämisen yhteydessä pikemminkin erinomainen.

Keksinnön mukaisen seoksen kromipitoisuus on 0,4 - 1,5 %, koska tätä suuruutta olevat kromipitoisuudet pienentävät seoksen muokattavuuden menetystä termisen rasituksen yhteydessä.

Alumiinin ja magnesiumin lisäykset keksinnön mukaiseen tasoon toimivat keksinnön mukaisen seoksen hapenpoistoa varten ja mahdollistavat sen, että nikkeliperustaisissa seoksissa yleisesti vahingollisena tunnettu rikkipitoisuus tehokkailla rikinpoistotoimilla pelkistävässä olosuhteissa verrattuna tekniikan tasoon on laskettavissa edelleen tähän saakka enintään 0,03:sta enintään 0,01 %:iin. Myös nikkeliperustaisissa seoksissa tunnetulla tavalla karbidin erkautumisia kiihdyttävän piin pitoisuus voidaan alentaa lisättäessä alumiinia ja magnesiumia tähän saakka enintään 0,1:stä keksinnön mukaisesti enintään 0,05 %:iin. Lämpömuovattavuuden parantamiseksi rajoitetaan hiilipitoisuuden rajoittamisen kautta myös typpipitoisuus enintään 0,01 %:iin ja hiilen ja typen summa enintään 0,015 %:iin.

Ainesosat koboltti, mangaani, kupari ja fosfori eivät vaikuta mainituissa enimmäisrajoissa keksinnön mukaisen seoksen hyviin työaineominaisuuksiin. Nämä aines-

osat voidaan panostaa sulatuksen yhteydessä hiiletysaineina.

- 5 Keksinnön mukaiselle seokselle on ominaista hyvä hitsattavuus ja syöpymiskestävyys. Sillä on erinomainen rakennestabiliteetti lämpötilavälillä 650 - 950 °C, ja se soveltuu kojerakennukseen myös paksuseinämaisistä hitsatuista rakenneosista kemiassa.

Taulukko 1: Esimerkkejä keksinnön mukaisten seosten kemiallisesta kokoonpanosta verrattuna tekniikan tason mukaisiin seoksiin NiMo30 ja NiMo28. Kaikki luvut ovat massapi-toisuusrosentteina

	Mo	Ni	Fe	Cr	Mn	Si	Co	P	S	Al	Mg	Cu	C	N	V
NiMo30 *	26-30	jäämiä	4,0-7,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 2,5	≤ 0,04	≤ 0,03	-	-	≤ 0,50	≤ 0,05	-	0,2-0,
NiMo28 **	26-30	jäämiä	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 0,10	≤ 1,0	≤ 0,03	≤ 0,03	L	-	-	≤ 0,02	-	-
Seos A +	27,6	jäämiä	1,13	0,47	0,42	0,01	0,05	0,003	0,002	0,30	0,012	0,03	0,003	0,003	-
Seos B +	26,6	jäämiä	1,75	0,68	0,68	0,01	0,05	0,002	0,002	0,24	0,005	0,02	0,003	0,004	-
Seos C +	27,0	jäämiä	5,86	0,71	0,60	0,03	0,10	0,010	0,001	0,28	0,011	0,13	0,006	0,005	-

*) Saksalainen työaine-nro 2.4810, UNS N 10001, normianalyysi

**) Saksalainen työaine-nro 2.4617, UNS N 10665, normianalyysi

+) Keksinnön mukainen seos, tosiaanalyysit

Taulukko 2: Taulukossa 1 kuvattujen seosten vanhentamislämpökäsittelyajan ja vanhentamislämpökäsittelylämpötilan vaikutus lovi-iskutyöhön (ISO-V-testit)

Seos	Aika h	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
NiMo28	0.1	212	225	69	35	79	175	188
A		>300	>300	>300	274	256	243	236
B		247	233	213	203	203	212	210
C		211	201	184	173	160	151	154
NiMo28	0.2	250	189	49	18	67	195	177
A		>300	>300	252	258	239	231	238
B		234	227	208	218	205	207	210
C		206	186	186	168	156	150	148
NiMo28	0.5	226	125	31	17	71	188	155
A		>300	270	179	238	229	218	221
B		237	207	240	205	212	196	200
C		208	188	167	157	150	145	148
NiMo28	1	183	70	24	17	55	153	136
A		>300	179	94	247	237	211	228
B		230	207	188	197	194	208	208
C		189	194	165	150	140	140	132
NiMo28	8	70	38	9	13	20	30	40
A		176	27	28	200	199	210	210
B		72	35	193	201	198	197	213
C		155	143	140	147	111	102	94

Seokset A - C keksinnön mukaisia.

Taulukko 3.

Keksinnön mukaisten seosten B ja C muokkautuvuuden testaus lämpövetokokeessa 700 °C:ssa edeltävän yli 1 tunnin vanhentamislämpökäsittelyn jälkeen verrattuna tekniikan tasoon (NiMo28).

Työaine taulukon 1 mukaan	$R_{p0.2}$ N/mm ²	$R_{p1.0}$ N/mm ²	R_m N/mm ²	A_5 %	Z %
NiMo28	570	-	-	5	2
Seos B	259	294	479	24	26
Seos C	287	312	519	22	23

Taulukko 4: Keksinnön mukaisen seoksen C syöpymiskäyttämisen testaaminen verrattuna työaineeseen NiMo28

1. Koe SEP 1877 menetelmän III mukaan (10-% suolahappoliuos, 24 h, kiehuva)

Taulukon 1 mukainen työaine	IK-syövytys ja IK > 50 µm
NiMo28	ei IK
Keksinnön mukainen seos C	ei IK

2. Koe DuPont-spesifikaation SW 800 M mukaan (20-% suolahappoliuos 24, kiehuva)

Taulukon 1 mukainen työaine	Massahäviö (syöpymisaste)
NiMo28	≤ 0,020 tuumaa/kk (0,61 mm/v)
Keksinnön mukainen seos C	0,018 tuumaa/kk (0,55 mm/v)

3. Koe Lummus-spesifikaation mukaan (hitsattu koekappale, 20-% suolahappo, 100 tuntia 149 °C:ssa paineastiassa

Taulukon 1 mukainen työaine	IK-syövytys WEZ:ssä	Massahäviö
NiMo28	≤ 175 µm	ei raja-arvoa tyyp. 2-3 mm/v
Keksinnön mukainen seos C	90 µm	2,8 mm/v

Patenttivaatimukset:

1. Austeniittinen nikkeli-molybdeeni seos, jolla on erinomainen syöpymiskestävyys pelkistävässä aineissa ja
 5 erinomainen terminen stabiliteetti välillä 650 - 950 °C olevalla lämpötila-alueella, t u n n e t t u koostumuksesta (massapitoisuus-%):

	molybdeeni	:	26,0 - 30,0 %
	rauta	:	1,0 - 7,0 %
10	kromi	:	0,4 - 1,5 %
	mangaani	:	- 1,5 %
	pii	:	- 0,05 %
	koboltti	:	- 2,5 %
	fosfori	:	- 0,04 %
15	rikki	:	- 0,01 %
	alumiini	:	0,1 - 0,5 %
	magnesium	:	- 0,1 %
	kupari	:	- 1,0 %
	hiili	:	- 0,01 %
20	typpi	:	- 0,01 %

loppuosa nikkeliä ja muita sulatusta edellyttäviä epäpuh-
 tauksia, jolloin välitilat täyttävien liuotettujen aines-
 osien (hiili + typpi) pitoisuuksien summa on rajoitettu
 25 enintään 0,015 %:iin ja ainesosien (alumiini + magnesium)
 summa on säädetty välillä 0,15 - 0,40 % olevissa rajoissa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen austeniittinen
 nikkeli-molybdeeniseos, t u n n e t t u siitä, että rau-
 tapitoisuus on rajoitettu 2 - 7 %:iin.

30 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen austeniittinen
 nikkeli-molybdeeni seos, t u n n e t t u siitä, että
 rautapitoisuus on 2 ja 4 % välillä.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen aus-
 teniittinen nikkeli-molybdeeni seos, t u n n e t t u sii-
 35 tä, että kromipitoisuus on 1,0 - 1,5 %.

5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukaisen nikkeli-molybdeenin seoksen käyttö työaineena kemiallisten laitosten rakennusosia varten, jotka vaativat erityistä kestävyyttä pelkistävien aineiden kuten suolahappojen, kaasumaisten kloorivetyjen, rikkihappojen, etikkahappojen ja fosforihappojen suhteen.